

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22313
A61K 7/50		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP95/00533	(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	14. Februar 1995 (14.02.95)	
(30) Prioritätsdaten:		Veröffentlicht
P 44 05 510.2	22. Februar 1994 (22.02.94)	Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Kurt [DE/DE]; Nosthoffenstrasse 59, D-40589 Düsseldorf (DE). PRIEBE, Christian [DE/DE]; Velberter Strasse 38, D-42489 Wülfrath (DE). HOLLOWBERG, Detlef [DE/DE]; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE).		

(54) Title: EMULSIONS

(54) Bezeichnung: EMULSIONEN

(57) Abstract

Water-in-oil emulsions contain an emulsifying system that consists of (A) a non-ionogenic emulsifier having the formula (I): $Z_xR^1(R^2-CO)_yG_z$, in which Z stands for a sugar residue selected from the pentoses and hexoses, x equals 1 to 5, R^1 stands for a saturated alkyl residue with 1 to 3 carbon atoms, R^2 stands for a linear or branched alkyl residue or for a monounsaturated or polyunsaturated alkenyl residue with 8 to 22 carbon atoms, y equals 1 or 2, G stands for a polyglycerine residue made up of 2 to 10 glycerine units, and z equals 1 or 2; and of (B) an ionic emulsifier selected from the group of the cationic and anionic emulsifiers. These emulsions are characterised by remarkable properties. In spite of their high water content, they allow in many cases certain components, for example thickeners, to be dispensed with.

(57) Zusammenfassung

Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Emulgatorsystem, das besteht aus (A) einem nichtionogenen Emulgator der Formel (I) $Z_xR^1(R^2-CO)_yG_z$, in der Z steht für einen Zuckerrest, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R^1 für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R^2 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, und z = 1 oder 2, und (B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren, zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften aus. Trotz hohen Wassergehaltes kann in vielen Fällen auf bestimmte Komponenten, z.B. Verdickungsmittel, verzichtet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Emulsionen"

Die Erfindung betrifft Öl-in-Wasser-Emulsionen mit speziellen Emulgatorkombinationen.

Eine Vielzahl von Mitteln werden heute als Öl-in-Wasser-Emulsionen formuliert. Sie bestehen dann in der Regel aus Wasser, Ölkomponente(n), Emulgator(en) sowie einer Reihe von weiteren, für den jeweiligen Verwendungszweck notwendigen Komponenten. Weiterhin ist es üblich, durch entsprechende Hilfsstoffe, z.B. Verdickungsmittel, die physikalischen Eigenschaften und das Erscheinungsbild der Emulsionen nach Wunsch einzustellen.

Aus einer Reihe von Gründen besteht heute vielfach das Ziel, die Rezepturen solcher Öl-in-Wasser-Emulsionen zu vereinfachen, das heißt, die gewünschten Produkte mit einer geringeren Zahl von Bestandteilen zu formulieren. Dies hat einerseits ökonomische Vorteile und kann andererseits in bestimmten Anwendungsbereichen, z.B. der Kosmetik und der Pharmazie, das Risiko mindern, daß empfindliche Personen und Allergiker Probleme mit einzelnen Komponenten des Mittels haben.

Es wurde nun gefunden, daß bei Verwendung spezieller Emulgatorkombinationen Öl-in-Wasser-Emulsionen mit hervorragenden Eigenschaften erhalten werden. Überraschenderweise kann bei diesen Emulsionen in vielen Fällen auf bestimmte Komponenten, z.B. spezielle Verdickungsmittel trotz hohen Wassergehalts, verzichtet werden. Weiterhin ist es in vielen Fällen ausreichend, die Emulgatoren lediglich in geringen Mengen, d.h. unter 1 Gew.-%, bezogen auf die Emulsion, einzusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Öl-in-Wasser-Emulsion, enthaltend 50 - 99 Gew.-% Wasser und 1 - 30 Gew.-% Ölphase, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie ein Emulgatorsystem (E) enthält, das besteht aus

(A) einem nichtionogenen Emulgator der Formel (I),

$Z_x R^1 (R^2-CO)_y G_z$ (I),

...

- 2 -

in der Z steht für einen Zuckerrest, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R¹ für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, und z für 1 oder 2, und

(B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren.

Die nichtionogenen Emulgatoren (A) bestehen aus Bausteinen, die aus natürlichen, nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Sie weisen daher eine sehr gute biologische Abbaubarkeit auf und haben vorteilhafte ökologische Eigenschaften. Sie kommen daher dem Bestreben entgegen, Produkte auf Basis nachwachsender, natürlicher Rohstoffe zu formulieren.

Kernbaustein der Emulgatoren (A) ist ein Zuckerrest, ausgewählt aus den Hexosen und Pentosen. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt. Obwohl die Hexosen und Pentosen selbst bevorzugte Bausteine sind, ist es gewünschtenfalls auch möglich, Emulgatoren (E) erfindungsgemäß einzusetzen, die als Kernbaustein entsprechende Oligosaccharide enthalten. In einem solchen Fall ist es dann bevorzugt, daß die Oligosaccharide aus gleichen Grundbausteinen zusammengesetzt sind. Dabei sollten die Oligosaccharide maximal aus 5 Zuckereinheiten aufgebaut sein.

Die Zuckerbausteine sind mit dem Alkylrest eines kurzkettigen Alkohols verestert sowie mit einer oder zwei langkettigen gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren verestert. Als kurzkettiger Alkylrest kommen insbesondere der Methyl- und der Ethylrest in Betracht. Die Methylether sind dabei ganz besonders bevorzugt. Als langkettige Reste R² kommen lineare oder verzweigte Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylreste mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in Betracht. Dabei sind solche Reste bevorzugt, die aus nachwachsenden Rohstoffen, wie Fetten oder Ölen, gewonnen

...

- 3 -

werden können. Reste mit Kettenlängen von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen sind dabei besonders bevorzugt. Bevorzugt sind Gruppen $R^2\text{-CO}$, die sich beispielsweise von Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol- oder Linolensäure ableiten. Palmitoyl-, Oleoyl- und insbesondere Stearoylgruppen sind besonders bevorzugte Gruppen $R^2\text{-CO}$. Weiterhin ist bevorzugt, daß die Emulgatoren (A) zwei, insbesondere zwei gleichartige, Acylgruppen $R^2\text{-CO-}$ enthalten. Es ist auch möglich, daß zur Herstellung der Emulgatoren (A) Mischungen von Fettalkoholen verwendet werden, die bei der Reduktion gängiger Fette oder Öle, wie zum Beispiel Kokosfett, Talg etc., anfallen. In diesem Fall kann R^2 auch für eine entsprechende Mischungen von Fettalkylresten stehen. Schließlich sind die Zuckerbausteine noch mit einem oder zwei Polyglycerinresten, die jeweils aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, insbesondere 2 bis 5 Glycerineinheiten, bestehen, verethert.

Der ionische Emulgator (B) kann ein kationischer oder ein anionischer Emulgator sein.

Anionische Emulgatoren sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Emulgatoren sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R\text{-O-}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O})_x\text{-CH}_2\text{-COOH}$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylsethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,

...

- 4 -

- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH₂-CH₂O)_x-OSO₃H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylene-glykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Emulgatoren sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül.

Bei den als ionische Emulgatoren eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den ionischen Emulgatoren, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkyl- lenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden.

...

- 5 -

Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare kationische Emulgatoren sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethyammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Emulgatoren stellen die quaternisierten oder mit Aminogruppen derivatisierten Proteinhydrolysate dar, die beispielsweise unter den Warenzeichen Lamequat^R und Mackpro^R vertrieben werden.

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid^{RS} 18 erhältliche Stearyl amidopropyltrimethylamin, zeichnen sich speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die sehr gut biologisch abbaubaren quaternären Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter den Warenzeichen Stepantex^R und Dehyquart^R vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoxylalkyl-ammoniummethosulfate, wie z.B. N-Methyl-N,N,-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat sowie das unter dem Warenzeichen Mackalene^R vertriebene Iso-stearamidopropyl-morpholinlactat.

Erfindungsgemäß geeignet sind schließlich auch die kationischen Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil^R-Quat 3270 und 7232 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

...

- 6 -

Ein Beispiel für ein als kationischer Emulgator einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat^R100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Besonders bevorzugte kationische Emulgatoren sind quaternäre Ammoniumsäze, Alkylamidoamine und quaternäre Esterverbindungen.

Die nichtionogenen Emulgatoren (A) sind in den erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen bevorzugt in Mengen von 0,01 - 2,5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 0,05 - 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Wenn es sich bei den ionischen Emulgatoren (B) um anionische Emulgatoren handelt, so sind diese bevorzugt in Mengen von 0,1 - 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 - 5 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Wenn es sich bei den ionischen Emulgatoren (B) um kationische Emulgatoren handelt, so sind diese bevorzugt in Mengen von 0,1 - 2 Gew.-%, insbesondere 0,4 - 0,8 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten.

Ebenfalls eine zwingende Komponente ist die Ölphase, die in den erfindungsgemäßen Emulsionen in Mengen von 1 - 30, insbesondere von 1 - 15 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten ist.

Als Ölkörper können beispielsweise verwendet werden:

- Mono-, Di- und Triglyceride und deren Mischungen,
- Paraffinöle,
- Fettalkohole,
- Fettalkylalkanolamide
- Silikonöle,
- Ester von Fettsäuren mit niederen Alkoholen,
- Ester von Fettsäuren mit Fettalkoholen und
- Dialkylether mit jeweils 6 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

...

- 7 -

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können als Basis für kosmetische und pharmazeutische Mittel dienen. Als besonders vorteilhaft hat sich diese Basis zur Formulierung von Haut- und Haarbehandlungsmitteln erwiesen. Solche Mittel zeichnen sich dann durch ein gehaltvolles Aussehen aus und ein sehr gutes Fließverhalten aus. Ihre Viskosität kann bereits mit vergleichsweise geringen Emulgatormengen auf die gewünschten Werte eingestellt werden.

Diese Mittel können dann alle dem Fachmann bekannten Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Diese sind in den dem Fachmann bekannten Monographien (z.B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetik, Hüthig Buchverlag, Heidelberg) ausführlich dargestellt. Für Haarbehandlungsmittel sind dies beispielsweise

- zwitterionische Tenside, wie beispielsweise Betaine,
- ampholytische Tenside,
- nichtionogene Tenside, wie beispielsweise Alkylpolyglycoside und ethoxylierte Fettalkohole,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol
- anionische Polymere wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester sowie unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamido-propyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- nichtionische Polymere wie beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Celluloseether,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,

...

- 8 -

- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren,
- Parfümöl, Dimethylisosorbit und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Wachse, wie Walrat, Bienenwachs und Montanwachs,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethyl-ether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂ und Luft sowie
- Antioxidantien,
- direktziehende Farbstoffe,
- sogenannte Kuppler- und Entwicklerkomponenten als Oxidationsfarbstoffvorprodukte,
- Reduktionsmittel wie z.B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α -Mercaptoethansulfonsäure,
- Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat und Natriumbromat.

Bei erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln handelt es sich bevorzugt um Spülungen, Shampoos und Haarkuren. Die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination kann aber auch in anderen Haarbehandlungsmitteln, wie z.B. Färbe- und

...

- 9 -

Tönungsshampoos oder -cremes, Haarfärbemitteln, sowie in Rahmen einer Dauerwellbehandlung eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können sowohl auf dem Haar verbleiben, als auch nach einer gewissen Einwirkzeit, die in der Regel zwischen einigen Sekunden und ca. 20 Minuten liegt, wieder vom Haar abgespült werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsion zur Behandlung von Haut und/oder Haaren.

Die folgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

- 10 -

B e i s p i e l e

1. Untersuchungen zur Bildung und Eigenschaften von Emulsionen

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

Fett- bzw. Ölkörper:

F1 : Paraffinöl perliquidum
F2 : Cutina^R GMS¹
F3 : Lanette^R 16²

1 Glycerinmonostearat (CTFA-Bezeichnung: Glyceryl Stearate) (HENKEL)
2 C16-Fettalkohol (CTFA-Bezeichnung: Cetyl Alcohol) (HENKEL)

Emulgatoren:

A1 : Tego^R Care 450³
AV : Aminol^R N⁴ (nicht erfindungsgemäß)

B1 : Dehyquart^RA⁵
B2 : Tego^RAmid S 18⁶
B3 : Mackalene^R 426⁷
B4 : Texapon^R N 25⁸

...

- 11 -

- 3 Methylglucosid-distearinsäureester, mit Polyglycerin verestert
(CTFA-Bezeichnung (angemeldet): Polyglycerol Methyl Glucose Distearate)
(GOLDSCHMIDT)
- 4 ethoxyliertes Fettsäuremonoethanolamid auf Basis Rapssamen (CTFA-Bezeichnung: PEG-4 Rapeseedamide) (CHEM-Y)
- 5 Trimethylhexadecylammoniumchlorid (CTFA-Bezeichnung: Cetrimonium Chloride; ca. 25 % Aktivsubstanz in Wasser) (HENKEL)
- 6 N,N-Dimethyl-N'-stearoyl-1,3-diamino-propan (CTFA-Bezeichnung: Stearamidopropyl Dimethylamin) (GOLDSCHMIDT)
- 7 Milchsäuresalz des Isostearamidopropylmorpholins (CTFA-Bezeichnung: Isostearamidopropylmorpholine Lactate; ca. 25 % Aktivsubstanz) (McINTYRE)
- 8 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse:

- 12 -

T a b e l l e 1 [Mengenangaben in Gewichtsteilen]

Komponente/Mischung	V1	V2	E1	V3	V4	E2	V5	V6	E3	V7	V8
Fett-/Ölkörper:											
- F1	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
- F2	-	-	-	3,0	3,0	3,0	-	-	-	-	-
- F3	-	-	-	-	-	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Emulgatoren:											
- A1	0,2	-	0,1	0,2	-	0,1	0,2	-	0,1	-	-
- AV	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1
- B1	-	0,8	0,4	-	0,8	0,4	-	0,8	0,4	-	0,4
- B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wasser	<----- ad 100 ----->										
Emulsion	nein	nein	ja	nein	ja	ja	te*	ja	ja	nein	te*
t_0 [mPas] ^a	-	-	200	-	1200	1800	-	200	400	-	-
t_1 [mPas] ^b	-	-	500	-	2100	2700	-	400	1000	-	-

- 13 -

Fortsetzung T a b e l l e 1 [Mengenangaben in Gewichtsteilen]

Komponente/Mischung	V9	V10	E4	V11	E5	V12	E6	V13	E7
---------------------	----	-----	----	-----	----	-----	----	-----	----

Fett-/Ölkörper:

- F1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- F2	1,5	1,5	1,5	-	-	-	-	-	-
- F3	1,5	1,5	1,5	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Emulgatoren:

- A1	0,2	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-	0,1
- AV	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- B1	-	0,8	0,4	-	-	-	-	-	-
- B2	-	-	-	0,2	0,1	-	-	-	-
- B3	-	-	-	-	-	0,8	0,4	-	-
- B4	-	-	-	-	-	-	-	0,8	0,4

Wasser	<-----ad 100 ----->								
--------	---------------------	--	--	--	--	--	--	--	--

Emulsion	nein	ja	ja	te*	ja	te*	ja	ja	ja
t_0 [mPas] ^a	-	600	900	-	500	-	200	800	1200
t_1 [mPas] ^b	-	1100	1500	-	800	-	-	2400	2900

^a Viskosität direkt nach Zubereitung, gemessen nach Brookfield mit einem Viskosimeter Typ RVF, Spindel 4, 20 Upm

^b Viskosität nach 24 h, gemessen nach Brookfield mit einem Viskosimeter Typ RVF, Spindel 4, 20 Upm

* teilweise emulgiert

...

- 14 -

2. Anwendungsbeispiele

Alle Mengenangaben sind in Gewichtsteilen.

2.1. Haarkur

Cutina ^R GMS	0,3
Lanette ^R 16	4,8
Paraffinöl perliq.	3,9
Cetiol ^R OE ⁹	0,2
Tego Care ^R 450	0,4
Dehyquart ^R A	3,0
Dehyquart ^R AU 46 ¹⁰	0,3
Luvisko ^R K 30 ¹¹	1,0
Lamequat ^R L ¹²	0,3
Culmina ^R MHPC 3000	0,6
Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100

- 9 Dioctylether (CTFA-Bezeichnung: Dicapryl Ether) (HENKEL)
- 10 N-Methyl-N,N-bis(acyloxyethyl)-N(2-hydroxyethyl)ammoniummethosulfat (ca. 90 % Aktivsubstanz in Isopropanol) (HENKEL)
- 11 Polyvinylpyrrolidon (CTFA-Bezeichnung: PVP) (BASF)
- 12 kationisiertes Kollagenhydrolysat (ca. 35 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Lauryldimonium Hydroxypropyl Hydrolyzed Collagen) (HENKEL)
- 13 Methylhydroxypropylcellulose (AQUALON)

2.2. Reinigungsmilch

Lanette ^R 16	3,0
Cetiol ^R SN14	2,5
Texapon RN 2515	15,0
Plantaren ^R 1200 UP16	3,0
Tego Care ^R 450	0,15
Myrito ^R 318 ¹⁷	1,8
Proteol ^R V/S 22 ¹⁸	2,0

...

- 15 -

Konservierungsmittel q.s.
Wasser ad 100

- 14 Cetylstearylisononanoat (CTFA-Bezeichnung: Cetearyl Isononanoate) (HENKEL)
- 15 Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- 16 C₁₂-C₁₆-Alkylglucosid mit Oligomerisationsgrad 1,4 (ca. 50 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Lauryl Polyglycose) (HENKEL)
- 17 Fettsäuretriglycerid (CTFA-Bezeichnung: Caprylic Capric Triglyceride) (HENKEL)
- 18 Sojaproteinhydrolysat-Kokosfettsäure-Natriumsalz (ca. 22 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Cocoyl Hydrolyzed Soy Protein) (SEPPIC)

2.3. Haarspülung

Lanette ^R 16	3,0
TegoAmid ^R S 18 ¹⁹	1,2
Dehyquart ^R AU 46	0,5
Tego Care ^R 450	0,2
Natrosol ^R 250 HR ²⁰	0,7
Zitronensäure	0,2
Konservierungsmittel	q.s.
Wasser	ad 100

- 19 N,N-Dimethyl-N'-stearoyl-1,3-diamino-propan (CTFA-Bezeichnung: Stearamidopropyl Dimethylamin) (GOLDSCHMIDT)
- 20 Hydroxyethylcellulose (AQUALON)

...

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Öl-in-Wasser-Emulsion, enthaltend 50 - 99 Gew.-% Wasser und 1 - 30 Gew.-% Ölphase, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Emulgatorsystem (E) enthält, das besteht aus
 - (A) einem nichtionogenen Emulgator der Formel (I),
$$Z_X R^1 (R^2-CO)_y G_Z \quad (I),$$
in der Z steht für einen Zuckerrest, ausgewählt aus den Pentosen und Hexosen, x für eine Zahl von 1 bis 5, R¹ für einen gesättigten Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, y für 1 oder 2, G für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 10 Glycerineinheiten, und z = 1 oder 2, und
 - (B) einem ionischen Emulgator, ausgewählt aus der Gruppe der kationischen und anionischen Emulgatoren.
2. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische Emulgator (B) ein kationischer Emulgator ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen, Alkylamidoamine und quaternären Esterverbindungen.
3. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische Emulgator (B) ein anionischer Emulgator ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe der Fettalkylpolyglykolethersulfate, Fettalkylsulfate und Fettalkylpolyglykolethercarboxylate.
4. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) Z steht für Glucose, x = 1 ist, R¹ steht für eine Methylgruppe, R² steht für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, y = 2 ist und G_Z für einen Polyglycerinrest, bestehend aus 2 bis 5 Glycerineinheiten.

...

- 17 -

5. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, der Emulgator (A) in Mengen von 0,01 - 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion, enthalten ist.
6. Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel handelt.
7. Öl-in-Wasser-Emulsion nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das kosmetische Mittel ein Mittel zu Behandlung von Haut und/oder Haaren ist.
8. Verwendung einer Öl-in-Wasser-Emulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Behandlung von Haut und/oder Haaren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No

PCT/EP 95/00533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	COSMETIC NEWS, vol. 16, December 1993 pages 408-414, PROSERPIO G. ET AL. 'from alkaline emusifiers via nonionic ethoxylated surfactants' see the whole document ---	1,4-8
A	EP,A,0 512 270 (KAO CORPORATION) 11 November 1992 compound A-3 see page 4 ---	1-8 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *B* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *&* document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report

20 July 1995

01/08/95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00533

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 9133 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-242251 & JP,A,03 157 320 (SANPATSU SANGYO KK) , 5 July 1991 see abstract</p> <p>---</p>	1-8
A	<p>US,A,3 625 706 (MYHRE D. V. ET AL.) 7 December 1971 see the whole document</p> <p>-----</p>	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00533

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-512270	11-11-92	JP-A-	4312541	04-11-92
		JP-A-	5000984	08-01-93
		JP-A-	5124921	21-05-93
		US-A-	5429820	04-07-95
US-A-3625706	07-12-71	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00533

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	COSMETIC NEWS, Bd. 16, Dezember 1993 Seiten 408-414, PROSERPIO G. ET AL. 'from alkaline emusifiers via nonionic ethoxylated surfactants' siehe das ganze Dokument ---	1, 4-8
A	EP,A,0 512 270 (KAO CORPORATION) 11.November 1992 compound A-3 siehe Seite 4 ---	1-8 -/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20.Juli 1995	01/08/95
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00533

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 9133 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-242251 & JP,A,03 157 320 (SANPATSU SANGYO KK) , 5.Juli 1991 siehe Zusammenfassung ---	1-8
A	US,A,3 625 706 (MYHRE D. V. ET AL.) 7.Dezember 1971 siehe das ganze Dokument -----	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00533

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-512270	11-11-92	JP-A- 4312541 JP-A- 5000984 JP-A- 5124921 US-A- 5429820	04-11-92 08-01-93 21-05-93 04-07-95
US-A-3625706	07-12-71	KEINE	